

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-077919
(43)Date of publication of application : 08.04.1988

(51)Int.CI. C08G 18/48

(21)Application number : 61-224139 (71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 22.09.1986 (72)Inventor : AIKAWA KOJI
YAMADA YOSHIO
HAYAMA MITSUAKI

(54) LOW-HARDNESS POLYURETHANE ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-hardness polyurethane elastomer which does not bloom to the surface, by reaction molding a polyisocyanate with a polyol containing polyoxypropylene glycol.

CONSTITUTION: In a polyurethane elastomer obtained by reaction molding a polyisocyanate with a polyol and, optionally, a chain extender, an elastomer having a hardness (JIS-A) of 10W40, an intercrosslink molecular weight (Mo) of 5,000W40,000 and a hard segment (HS) content of 5W20wt% and obtained by using polyoxypropylene glycol as at least part of said polyol and performing said reaction at an NCO index in the range of 0.7W1.2. When the NCO index is in the range of 0.7W1.0, the surface of the obtained polyurethane elastomer has appropriate tackiness, so that it can be used in the production of a copying precision machine part such as a paper feed roll to utilize this tackiness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

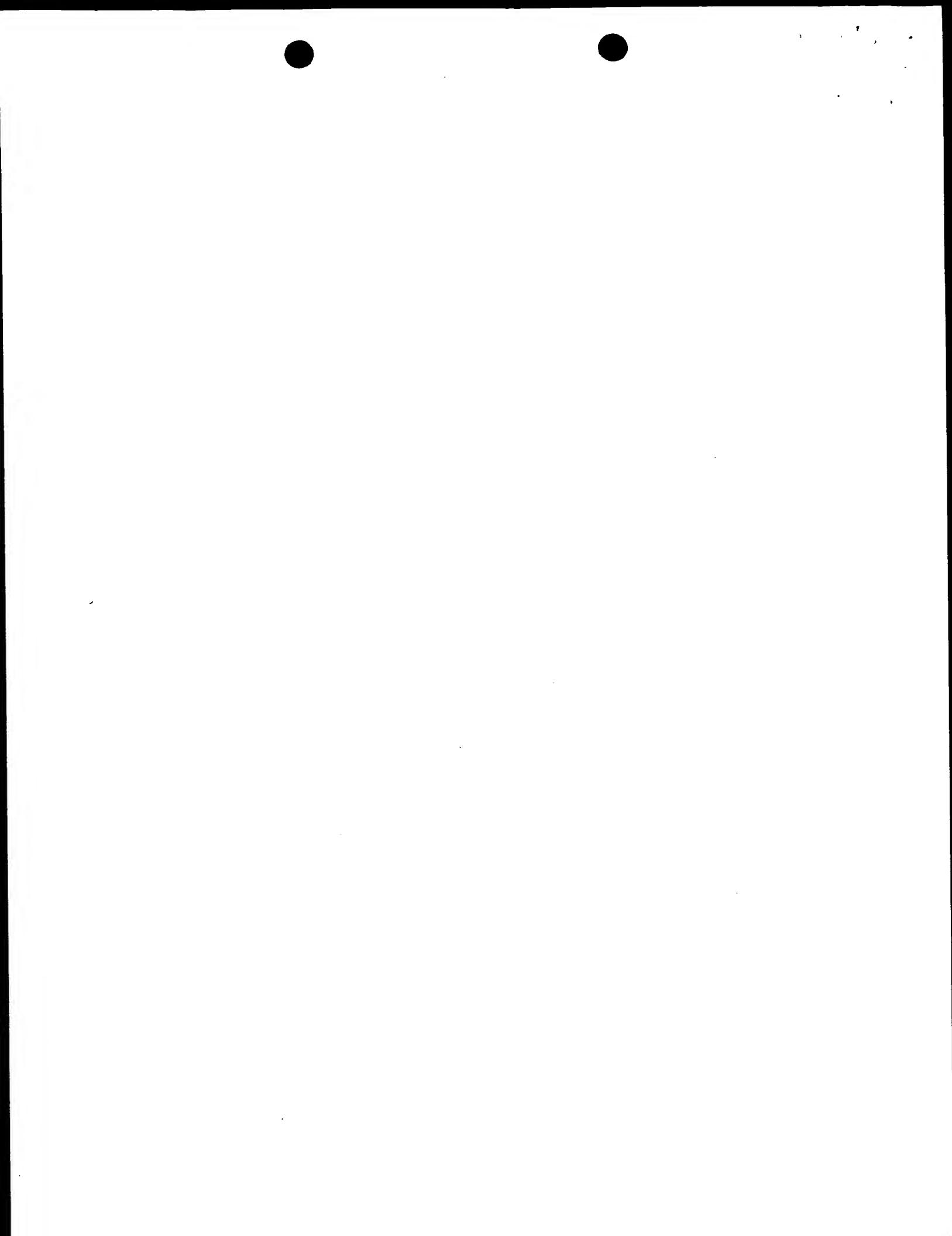
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-77919

⑫ Int. Cl. 4

C 08 G 18/48

識別記号

NEA

庁内整理番号

7311-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 低硬度ポリウレタンエラストマー

⑮ 特願 昭61-224139

⑯ 出願 昭61(1986)9月22日

⑰ 発明者 相川 幸司 兵庫県尼崎市武庫元町3丁目3番7-501

⑰ 発明者 山田 慶男 大阪府高槻市南平台1丁目5-22

⑰ 発明者 端山 光明 滋賀県大津市滋賀里1丁目1-4

⑰ 出願人 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

⑰ 代理人 弁理士 田村 嶽

明細書

1. 発明の名称

低硬度ポリウレタンエラストマー

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイソシアネート、ポリオール及び必要に応じ延伸剤を反応、成形することにより得られるポリウレタンエラストマーにおいて、ポリオールの1部又は全部としてポリオキシプロピレンゲリコールを用い、NCOインデックス0.7~1.2の範囲で反応を行つて得られる、硬度(JIS-A)が10~40、架橋間分子量(Mc)が5000~40000、ハードセグメント(HS)が5~20重量%である低硬度ポリウレタンエラストマー。

(2) NCOインデックスが0.7~1.0の範囲で反応させる特許請求の範囲第1項記載の低硬度ポリウレタンエラストマー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコピーマシン等のOA機器部品、アームレスト等の自動車内装品等の低硬度で且つ柔軟性を要求されるポリウレタンエラストマーに関する。

(従来の技術)

従来の硬度(JIS-A)10~40を有するポリウレタンは目的とする硬度に応じてポリウレタンエラストマーの硬度を低下させる可塑剤を所定量添加することにより得られていた。

しかし、これらのポリウレタンエラストマーは長期間使用中、添加した可塑剤が表面にブルミングする可能性が大きい。このブルミングによつて生じる問題は以下の通りである。

- ①これらのポリウレタンエラストマーと接した精密機械部品に悪影響を与える。
- ②可塑剤がブルミングすることによつてポリウレタンエラストマー自体の硬度等の物性が変化する。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的はポリウレタンエラストマー表面への可塑剤のブルミングを生じることのない低硬度のポリウレタンエラストマーを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はポリイソシアネート、ポリオール及び必要に応じ鎮伸長剤を反応、成形することにより得られるポリウレタンエラストマーにおいて、ポリオールの1部又は全部としてポリオキシプロピレングリコールを用い、NCOインデックス0.7~1.2の範囲で反応を行つて得られる、硬度(JIS-A)が10~40、架橋間分子量(Mc)が5000~40000、ハードセグメント(HS)が5~20重量%である低硬度ポリウレタンエラストマーに係る。

本発明のポリウレタンエラストマーは公知のポリウレタン製造用原料を組合、成形することによつて得られる。即ち本発明のポリウレタンエラス

分子量400~10000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールが用いられるが、ただしポリオールとして、必ずポリオキシプロピレングリコール(PPG)が構成ポリオール中に含まれていこととする。弾性を有するポリウレタン材料は、PPG単独又はPPGと相溶性を有するポリオールを併用することで得られる。このPPGと相溶性を有するポリオールとしては、ポリエーテル系ポリオールではポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリエステル系ポリオールでは、ポリブチレンアクリペートポリオール、ブチレングリコールを開端剤に用いた1-カプロラクトンを開環重合したラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。

本発明においては、必要に応じて適当な鎮伸長剤の存在下に反応を行うことができる。鎮伸長剤としては、例えば分子量400以下の2~4官能性のポリオール及び分子量400以下の1級又は2級

トマーはポリイソシアネート、ポリオール及び必要に応じ鎮伸長剤を反応、成形することにより得られる。

用いられるポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において公知のいかなるポリイソシアネートであつてよく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロシジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、カーボジイミド変性MDI、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(PAPI)、オルトルイジンジイソシアネート(TODI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などが挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

本発明においてポリオールとしては2~3価の

の末端アミノ基を有するジアミン類が挙げられる。適当な鎮伸長剤としては例えば、

(a) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-シクロヘキサンジオール、キシリレンジコールなどのポリオール類

(b) ヒドラン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロール-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ジクロール-3,5-ジアミノベンゼン、1,3-ブロバンジオールジ-パラアミノベンゾエート、ノチレンビスオルソクロルアニリン(MOCA)などのジア

ミン類

(c) エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類
(d) ハイドロキノン、ピロガロール、4,4'-イソブロヒリデンジフェノール、アニリン及び上記のポリオール類、ジアミン類、アルカノールアミン類にプロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドを任意の順序で付加して得られる分子量400以下のポリオール類などが挙げられる。

ポリウレタンエラストマーの製造は公知の方法でよく、ワンショット法でもプレポリマー法でもどちらも好適に行なえる。例えばプレポリマー法で製造するには、ポリイソシアネートとポリオールを予め約80~90℃で約30分~4時間反応せしめプレポリマーとし、これに残余のポリオール及び必要に応じ鎮伸長剤を加え混合し、更に必要に応じて脱気して未硬化の反応液を約60~150℃に加熱された型に流し込み硬化せしめればよい。硬化

が5000~40000の範囲であり、ハードセグメント(HS)が5~20重量%の低硬度ポリウレタンエラストマーである。Mcを更に詳細に定義すると以下の様になる。即ちWgのポリウレタン中に*i*種の分岐を有するポリエステルポリオールがそれぞれ*h_i*, *h_i*, ..., *h_i*...*h_n*含まれ、それぞれの官能基数が*f_i*, *f_i*, ..., *f_i*...*f_n*であり、数平均分子量が*M_i*, *M_i*, ..., *M_i*...*M_n*であるとき、分岐の総数を*n*モルとすれば、

$$\frac{n}{n} = \sum_{i=1}^{n} \frac{h_i}{M_i} \times (f_i - 2) \quad (\text{ただし } n \geq 1, 2 < f_i \leq 4)$$

従つて、 $Mc = \frac{W}{n}$ で表わされる。

この細目導入によって本発明のポリウレタンエラストマーは、彈力性、耐熱性が向上し、常時100℃近い高溫気でも使用可能となる。Mcが5000未溝の場合、耐熱性は向上するが機械的強度が低下して材料の欠けを生じやすくなり、逆にMcが

した成形品を型よりはずし、約60~150℃で約30分~20時間ポストキュアして、反応を終了する。

本発明のポリウレタンエラストマーはNCOインデックスが0.7~1.2の範囲で反応を行うことにより得られる。この比が0.7未溝の場合、モールドへの成形品の粘着が激しく、また機械的物性強度も低いため、成形品を金型から取りはずすのは困難である。逆にこの比が1.2より大きい場合、材料の粘着性はないが、材料自体に粘りがなくなり欠けを生じやすく、このポリウレタンエラストマーの部品材料等への応用は期待出来ない。

尚、NCOインデックスが0.7~1.0の範囲の場合には得られるポリウレタンエラストマーの表面が過度な粘着性を帯び、この粘着性を利用した紙送りロール等のコピー精密機械部品への応用が期待出来る。

本発明のポリウレタンエラストマーは硬度(JIS-A)10~40を有し、架橋分子量(Mc)

40000を越える場合は耐熱性が低下すると共に硬度低下を生じる。特にポリオール成分がPPG単独系のポリウレタンエラストマーである場合、硬度低下は著しく硬度(JIS-A)が10より低くなる場合もある。

本発明のポリウレタンエラストマーにおいてHS(%t%)が5~20の範囲で硬度(JIS-A)10~40を有するポリウレタンエラストマーとなる。ここでいうハードセグメントは、ポリイソシアネートと鎮伸長剤のことをいう。Wgのポリウレタン中にポリイソシアネート及び鎮伸長剤が、それぞれ*h_i*, *h_i*, ..., *h_i*...*h_n*含まれていたとするとハードセグメント合計重量Hは、

$$H = \sum_{i=1}^{n} h_i \quad \text{であり、}$$

ハードセグメントのポリウレタン中の重量%HS(%t%)は、

$$HS(\%) = \frac{H}{W} \times 100 \quad \text{で表わされる。}$$

H.S.(wt%)が20を越えるとポリウレタンエラストマーの硬度(J.I.S.-A)は40より高くなり、逆にH.S.(wt%)が5未満になると硬度(J.I.S.-A)が10より低くなる。

本発明においては可塑剤を使用する必要はないが、勿論ポリウレタンエラストマー表面にブルミングしない程度で少量の可塑剤を用いることは差し支えない。

(発明の効果)

本発明のポリウレタンエラストマーは従来法に比べ殆ど或いは全く可塑剤を使用しないため、ポリウレタンエラストマー表面への可塑剤のブルミングを生じず、低硬度材料の要求される精密機器分野等の広い分野に使用可能である。

また本発明ではNCOインデックス、即ちシステム原液のP液とR液の液比を変えるのみで、同じシステム原液から硬度10~40までの目的に応じた硬度の材料を作ることができ、生産の効率化を

ポリオキシプロピレングリコール〔旭硝子(株)製、エクセノール540、分子量約2000、O.H.V.56.1〕1当量に対し、MDIを10.55当量の割合で90℃、2時間反応させNCO含有量17.15%のプレポリマー3を得た。

参考例4

ポリオキシプロピレングリコール〔旭硝子(株)製、エクセノール510、分子量約3829、O.H.V.29.3〕1当量に対し、2,6-TDIを2当量の割合で90℃、4時間反応させNCO含有量1.95%のプレポリマー4を得た。

比較例1

プレポリマー1(100部)を60℃に加熱する。ポリカブロラクトンポリオール(プラクセル220)63部、ポリカブロラクトンポリオール〔ダイセル化学工業(株)製、プラクセル320、分子量約2000、O.H.V.84.15〕50部、トリエチレンジアミン0.07部を混合して得たR液を60℃に調節する。

図ることが可能である。

(実施例)

以下に参考例、実施例、比較例を挙げて説明する。尚、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

参考例1

ポリオキシシタクノテレングリコール〔三愛化成工業(株)製、P.T.M.G.1000、分子量約1000、O.H.V.112.2〕1当量に対し、2,6-TDIを2当量の割合で90℃、3時間反応させNCO含有量6.11%のプレポリマー1を得た。

参考例2

ポリカブロラクトンポリオール〔ダイセル化学工業(株)製、プラクセル-220、分子量約2000、O.H.V.56.1〕1当量に対し、MDIを10.55当量の割合で90℃、1時間反応させNCO含有量17.15%のプレポリマー2を得た。

参考例3

60℃に加熱されたプレポリマー1をR液に加え混合搅拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキエアーを行いH.S.(wt%)=12.1、硬度(J.I.S.-A)=55、M.e=8520のポリウレタンエラストマーを得た。

比較例2

カーボジイミド完結MDI〔日本ポリウレタン工業(株)製、MTL、NCO含有量28.8%〕100部を30℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール〔第一工業製薬(株)製、プロピラン333、分子量3012、O.H.V.55.88〕600部、ポリオキシプロピレングリコール〔第一工業製薬(株)製、K-3532、分子量3025、O.H.V.57.08〕84部、トリエチレンジアミン0.3部を混合して得たR液を60℃に調節する。

30℃に加熱されたMTLをR液に加え混合搅拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して

90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=12.7、 $M_e=3940$ のポリウレタンエラストマーを得た。

比較例3

カーボジイミド変性MDI(MTL)100部を30℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(プロピラン333)70部、ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)882.7部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を80℃に調節する。

30℃に加熱されたMTLをR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=9.5、 $M_e=45300$ のポリウレタンエラストマーを得た。

比較例4

プレポリマー3(100部)を80℃に加熱する。ポ

60℃に加熱されたプレポリマー4をR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=4.8、 $M_e=12500$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例1

ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)100部、ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)30部、トリエチレンジアミン0.12部の割合でR液を調製する(調製したR液のOH V 35.0)。

イソシアネートインデックスを第1表の様に変化させるため、共に60℃に加熱したプレポリマー1と調製R液を第1表の所定の混合比で混合攪拌し、脱気後90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いポリウレタンエラストマーを得た。

リオキシプロピレングリコール(K-3532)56部、ポリオキシプロピレングリコール(第一工業製薬(株)製、ハイフレックス445、分子量4894、OH V 34.39)180.2部、アチレングリコール11.4部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を80℃に調節する。

60℃に加熱されたプレポリマー3をR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=20.8、 $M_e=10000$ のポリウレタンエラストマーを得た。

比較例5

プレポリマー4(100部)を80℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)4.3部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)67.5部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を80℃に調節する。

NCOインデックス	1.25	1.20	1.15	1.05	1.00	0.93	0.87	0.80	0.70	0.65
P:プレポリマー1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
R:調製R液	186	194	203	221	232	250	267	290	333	359
HS (wt%)	9.0	8.8	8.5	8.0	7.8	7.4	7.0	6.6	6.0	5.6
M_e	9800	9660	9520	9260	9120	8930	8760	8570	8290	8150

表1
結果

実施例 2

カーボジイミド変性MDI(MTL)100部を30℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(プロピラン333)500部、ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)234.8部、トリエチレンジアミン0.3部を混合して得たR液を60℃に調節する。

30℃に加熱されたMTLをR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=9.5、 $M_e=39440$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例 3

カーボジイミド変性MDI(MTL)100部を30℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(プロピラン333)80部、ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)887.6部、トリエチレンジア

(wt%)=19.8、 $M_e=10000$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例 5

プレポリマー-4(100部)を60℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)64.8部、ブチレングリコール0.2部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を60℃に調節する。

60℃に加熱されたプレポリマー-4をR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=5.1、 $M_e=12500$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例 6

カーボジイミド変性MDI(MTL)100部を30℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)417部、ポリオキシプロピレングリコ

ミン0.3部を混合して得たR液を60℃に調節する。

30℃に加熱されたMTLをR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=9.5、 $M_e=39440$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例 4

プレポリマー-3(100部)を60℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)83.7部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)167.1部、ブチレングリコール11部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を60℃に調節する。

60℃に加熱されたプレポリマー-3をR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(ハイフレックス445)615部、トリエチレンジアミン0.3部を混合して得たR液を60℃に調節する。

30℃に加熱されたMTLをR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=8.8、 $M_e=9010$ のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例 7

プレポリマー-3(100部)を60℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)264.2部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)348.5部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を60℃に調節する。

60℃に加熱されたプレポリマー-3をR液に加え混合攪拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)=8.0、 $M_e=10000$ のポリウレタンエラス

トマーを得た。

実施例 8

プレポリマー-2(100部)を60°Cに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532)284.2部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445)348.5部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を60°Cに調節する。

60°Cに加熱されたプレポリマー-2をR液に加え混合攪拌し脱気後、90°Cに予熱しておいた金型に注型して90°Cのオープン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアを行いHS(wt%)を8.0、Mcを10000のポリウレタンエラストマーを得た。

実施例及び比較例の成形物を1週間室温で養生後、その物性をJIS K6301に準拠して測定した。引張り強さの測定にはB型を使用した。

第2表にNCOインデックス1.05における実施例、比較例のシート物性結果を示した。第3表に実施例1におけるNCOインデックスの変化によるシート物性の変化を示した。

手 続 楽 正

昭和62年6月29日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第224139号

2. 発明の名称

低硬度ポリウレタンエラストマー

3. 紹正をする者

事件との関係 特許出願人
(314) 東洋ゴム工業株式会社

4. 代理人

〒530 大阪市北区曾根崎1丁目2番8号
マルビル 電話 06(385) 0170
(8153) 弁理士 田村 勝



5. 紹正命令の日付

自 動

6. 紹正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」の項

7. 紹正の内容

(1) 明細書第9頁第5行

「ポリエステルポリオール」を「ポリオール(鎮静剤としてのポリオール成分を含む)」と訂正します。

(以 上)

第 2 表									
比較例実施例の成形物の物性									
	5	5	2	1	7	8	6	3	3
NCOインデックス	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
HS (wt%)	4.8	5.1	12.7	12.1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Mc	12500	12500	5940	5930	8520	9260	10000	10000	10000
強 度 (JIS-A)	9	10	36	38	55	32	22	35	25
引張り強さ (kg/cm ²)	9	10	8	9	56	19	11	25	9
引張り強さ (%)	600	600	200	350	550	600	500	500	500
引張り強さ (kg/cm ²)	5	5	1	2	16	11	6	12	5

第 3 表									
NCOインデックスの変化によるシート物性									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NCOインデックス	1.25	1.20	1.15	1.05	1.00	0.93	0.87	0.80	0.70
強 度 (JIS-A)	41	39	38	32	30	24	20	15	10
引張り強さ (kg/cm ²)	16	16	17	19	22	24	18	15	12
引張り強さ (kg/cm ²)	350	400	500	600	800	1000	1200	1400	1600
シート表面の沾着性	△	○	○	○	○	○	○	○	○
成型の容易度	△	○	○	○	○	○	○	○	○

(以 上)

特許出願人 東洋ゴム工業株式会社
代理人 弁理士 田村 勝

